

⑫ 公開特許公報(A) 平4-47526

⑤ Int. Cl.⁵G 11 B 5/842
5/714

識別記号

A

庁内整理番号

7177-5D
8721-5D

④ 公開 平成4年(1992)2月17日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全11頁)

④ 発明の名称 磁性塗料混練物の製造方法および磁気記録媒体

② 特 願 平2-156891

② 出 願 平2(1990)6月14日

⑦ 発 明 者	坂 本	和 徳	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑦ 発 明 者	島 崎	幸 博	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑦ 発 明 者	御 堂	勇 治	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑦ 発 明 者	木 曾	田 晃	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑦ 出 願 人	松下電器産業株式会社			大阪府門真市大字門真1006番地
⑦ 代 理 人	弁理士 森本 義弘			

明 細 書

1. 発明の名称

磁性塗料混練物の製造方法および磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 強磁性粉末および帯電防止剤を含む磁性層形成材料と少量の有機溶剤からなる磁性材料混合物を、密閉容器内に攪拌部を有する混練機の混練槽に投入して混練、混濁を行う混濁工程と、前記混濁終了後、前記混濁工程において使用した組成物中の前記強磁性粉末に対して9～20重量部の結合剤樹脂および前記強磁性粉末に対して30～60重量部の混合溶剤からなる結合剤樹脂溶液を前記混練槽に連続的に投入して混練を続ける前期混練工程と、さらに混練続行後前記強磁性粉末、結合剤樹脂、および混合溶剤からなる混練物が大きな塊となり、使用する前記混練機の消費電力が最大となるまで有機溶剤を前記混練槽内に連続的に投入して、さらに混練を一定時間続行する後期混練工程と、有機溶剤を前記後期混練工

程後の混練物に連続的に添加し適度な粘度になるまで希釈を行う希釈工程とを有する磁性塗料混練物の製造方法。

2. 混濁工程において使用する有機溶剤の量が強磁性粉末に対して5～15重量部である請求項1記載の磁性塗料混練物の製造方法。

3. 前期混練工程において使用する結合剤樹脂量が、長軸0.16 μm 以下の超微粒子で、抗磁力Hcが1200 Oe以上の強磁性金属粉末に対しては16～20重量部、長軸が0.16 μm 以下の超微粒子で抗磁力Hcが1100 Oe以下の強磁性酸化鉄に対しては9～13重量部である請求項1記載の磁性塗料混練物の製造方法。

4. 後期混練工程において、混練機の消費電力が最大となる混練物の固形分含有率を見いだすための有機溶剤投入速度は、強磁性粉末に対し1～2重量部/hrである請求項1記載の磁性塗料混練物の製造方法。

5. 後期混練工程において、混練機の消費電力が最大となるよう混合溶剤を投入した後の混

練時間を8～10時間とする請求項1記載の磁性塗料混練物の製造方法。

6. 希釈工程において、混練物に添加する有機溶剤の投入速度を、最初の1時間は強磁性粉末に対し10～15重量部/h r、その後は20～30重量部/h rとする請求項1記載の磁性塗料混練物の製造方法。

7. 希釈工程において、混練物に添加する有機溶剤の量を強磁性粉末に対して100～150重量部とする請求項1記載の磁性塗料混練物の製造方法。

8. 請求項1記載の磁性塗料混練物の製造方法によって得られた混練物を用いた塗布型磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は磁気テープ、磁気ディスクなどの塗布型磁気記録媒体および磁性塗料混練物の製造方法に関するものであり、特に、密閉容器内に攪拌部を有する混練機を用いた製造方法に関するもので

ールミルといった分散機を用いて均一に分散するという方法が取られてきた。しかし最近では低ノイズ化の要求に対して、磁性粉が微粒子化され、しかもより高出力化を目的として、ハイバンド8ミリに代表されるように、磁性粉としてより強磁性の純鉄粉を用いたメタルメディアが主流になりつつあり、それに対して分散の前処理として、たとえばニーダーのような強力な剪断力を発揮する混練機を用いて、強磁性の磁性粉を少量の結合剤樹脂と混練を行うことが多くなっている。

磁性粉は、それ自体が有する磁氣的吸引力と、分子間引力、さらには磁性粉表面に吸着している-OH基、あるいは水分子が相互に水素結合を起こすなどして互いに強力な力で固結凝集している。特に、磁性粉が小さくなればなるほど、磁性が強くなればなるほどこの凝集力は強くなり、この力にうちかって分散させるには強力な力が必要となる。混練の目的は磁性粉を溶剤で十分に湿潤し、結合剤樹脂を吸着させ磁性粉表面を均一に被覆させることである。高粘度で磁性粉と、結合剤樹脂

ある。

従来の技術

磁気テープ、磁気ディスクなどの塗布型磁気記録媒体は、一般に磁性粉と少量の研磨材、帯電防止剤、潤滑剤、分散剤、硬化剤などを結合剤樹脂中に分散させて構成されている。磁性があり、しかも形状的に針状で異方性があり、なおかつ比較的微粒子である磁性粉を均一に溶剤を含む結合剤樹脂中に混合し、高分散な磁性塗料を製造するための塗料化技術には非常に高度なものが要求され、塗布型の磁気記録媒体の開発において、最も重要な要素技術である。磁性粉の分散の良し悪しはメディア特性において、電磁変換特性のみならず耐久性にも多大の影響を及ぼすことから、従来より各社とも種々検討を行い、様々な分散方法を提案してきた。

従来より磁性粉の分散方法としては、まず磁性粉や帯電防止剤、研磨剤などの粉体材料を結合剤樹脂溶液中にディゾルバーなどの攪拌機を用いて混合し、その後サンドグライNDER、あるいはボ

とを混合処理させることで強力な剪断力が磁性粉にかかるため、強磁性で超微粒子の純鉄粉などのような磁性粉を高分散させるためには最も効果的な分散方法である。

混練による製造方法に関する技術としては、バッチ式の混練機を用いて混練する技術に関しては、たとえば特開昭46-3030号公報、特開昭48-104505号公報、特開昭49-14537号公報、特開昭53-9102号公報、特開昭53-76012号公報および特開昭55-25406号公報などに示されている。また、連続混練機を用いて混練する技術に関しては、特開昭64-79275号公報、特開昭64-79274号公報、特開平1-106338号公報、粉体工学会誌Vol.25, 344項(1988)および化学工学論文集Vol.15, 747項(1989)などに記載されている。

発明が解決しようとする課題

しかしこれまでに示されてきた磁性粉の混練方法は、混練機の有している強い馬力を頼りに、高い剪断力で力のみによって強引に磁性粉の凝集塊を粉砕し、分散させようとするもので磁性粉表面

における溶剤の漏れ、あるいは結合剤樹脂の吸着といった界面現象を考慮したものはなかった。強い剪断力を得るためには、混練物中の溶剤量をできるだけ少なくして、高い粘度で混練することが必要になる。しかし、外部的な要因、たとえば温度、湿度、磁性粉のばらつき（水分量、表面の化学的性質、比表面積などの様々な物性の変動）によって当然混練状態は変化するものであり、あるときには混練が可能となったり、またあるときには不可能になったりして、ただ単に力をかけて混練するだけでは安定に混練ができないばかりか、決して目的とする電磁変換特性を満足させるだけの分散性は得られない。

磁性粉を高分散させるには、前述したように磁性粉に結合剤樹脂を均一に被覆しなければならないが、そのためには磁性粉表面に存在している空気分子を追い出して、溶剤で十分湿潤させることが非常に重要である。しかし上述のようにいきなり磁性粉と結合剤樹脂とを、力によって強引に混練しただけでは決して、十分な吸着は起こらない。

攪拌ブレードの占有体積が大きなパッチ式の混練機を用いた場合、高剪断力をかけて混練を行うと、放熱面積が小さいために発熱が激しく、結合剤樹脂の分解、あるいは溶剤の蒸発といったことも発生し、これも混練不均一の要因となっている。特にセルロース系の結合剤樹脂を用いた場合とか、磁性粉として純鉄粉を用いた場合には、発熱によって発火する可能性も十分にあり、安全性の面からも問題がある。

一方、連続式混練機を用いた混練においては、磁性粉あるいは帯電防止剤などの粉体材料と、結合剤樹脂および溶剤などの液体材料とを別々に供給しなければならない。たとえば磁性粉の表面の水分量によって、流動性が微妙に異なるし、結合剤樹脂は温度によって粘度が変化するため、つねに一定組成となるように供給することは非常に困難である。組成のばらつきは最終的にはメディア特性のばらつきにつながり、品質管理が困難になる。また密閉系でないため、たとえば磁性粉として純鉄粉などのような、空気中に放置しておく

そのため混練を可能とするためには余分な結合剤樹脂が必要となり、その結果たとえ分散はできたとしても余分な樹脂が磁性層中に存在し、特にこれがカレンダー工程時に磁性層表面に浮きできて、薄い樹脂層を形成する。そしてメディアとヘッド間のスペーシングロスになり、ひどい場合には数dBにもなる電磁変換特性の劣化につながる。

また、あまりに溶剤の少ない状態で、強引に強い力で混練を行うと、磁性粉が分散されるのではなく逆に固結凝集し最悪の場合には折れて、メディアとした場合には磁気特性の劣化を招く。

磁性粉に対する結合剤樹脂の吸着が不十分であると、磁性塗料製造中に脱落するため、脱落した場所に脂肪酸や硬化剤といった比較的低分子量の材料が吸着する。その結果塗膜強度が著しく劣化し、耐久性においても高温高湿環境下におけるヘッド粉付着の増加、低温スチル特性の劣化など様々な面で不具合を生じる。

さらに、特にニーダー、あるいはインターナルミキサーといったような、比較的容器内における

自然発火する恐れのある材料を使用する場合には、窒素などの不活性ガスで粉体を供給するフィーダーや、投入口をバージできるように治具を設定しなければならない。

さらに、希釈工程であるが、連続式混練機においても、混練機のトラフの途中に溶剤の注入口を設けて、一定流量でトラフ中を混練搬送されてくる混練物に対して溶剤を注入してやれば、ある程度の希釈は可能である。しかし密閉容器中で時間をかけて徐々に溶剤を滴下して常に剪断力を与えつつ希釈を行うパッチ式の混練機と比較すれば、一定の長さのトラフを通して希釈を行うだけであるから、バドル間のクリアランスが小さく高剪断力がかかってもあまりに急激に短時間で希釈を行うことになり、十分な希釈は不可能である。特に、本発明者らの検討によると、混練によって得られる混練物は粘度が通常数百～数百万ポイズになることがしばしばであり、このような硬い混練物を上記のように連続混練機を用いて希釈を行っても、十分な希釈を行うことは困難であり、希釈物中に

混練物の小さい塊が残りやすく、均一な希釈物を得ることができにくいことが明らかとなった。このため、連続混練機を用いた混練においては、連続混練の後工程として専用の別の希釈機を用いて希釈をおこなう工程および設備を設定しなければならない、作業性、生産性、あるいは設備投資という面においても問題がある。

本発明は上記従来の問題を解決するもので、安定した磁性粉の混練により磁性粉を高分散させることができる磁性塗料混練物の製造方法および、それを用いた磁気記録媒体を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

上記課題を解決するために、密閉容器内に攪拌部を有する混練機を用いて磁性粉などの粉体材料を少量の溶剤で湿潤する湿潤工程と、前記湿潤工程の後、適量の結合剤樹脂と溶剤を添加して混合混練する前期混練工程と、さらに混練続行後、前記混練機の消費電力が最大となるポイントを見極めて混練を行う後期混練工程と、さらには徐々に

ニーダー、加圧ニーダー、インターナルミキサー、パンバリーミキサーなどの双腕型の大きな攪拌ブレードを有する混練機は、せん断力は大きく強力な混練が可能であるが、容器中の占有体積が大きく放熱面積が小さいため、高せん断で混練を行った場合発熱がはげしい。また攪拌ブレードの付け値は、死角となり混練が不十分となるため均一な混練がなかなか難しい。さらに攪拌ブレード間のクリアランスが比較的広いため、常に、均一なせん断力を混練物に加えつつ希釈することが困難であり、希釈物中に硬い混練物の小さな塊が残り易く、均一な希釈物を得ることができにくい。

まず、湿潤工程では、強磁性粉末および帯電防止剤などの粉体材料に、少量の有機溶剤を添加して混合攪拌する。この工程の目的は、凝集固結している磁性粉を微粒子化し、比表面積を増やすこと、さらに磁性粉表面に存在している空気分子を溶剤分子で追い出して、十分に湿潤させて次工程で添加する結合剤樹脂の吸着を促進させることが目的である。磁性粉をある程度解砕し、十分に溶

剤を滴下して剪断力を加えつつ希釈を行う希釈工程とからなる混練方法を用いれば、電磁変換特性に優れた塗布型磁気記録媒体を製造するための有用な磁性塗料混練物が、安定して製造できることになる。

本発明の磁性塗料混練物の製造方法は、上記にも示したように大きくは、湿潤工程、前期混練工程、後期混練工程および希釈工程の4つの工程からなる。ここで本発明において使用される混練機は、密閉容器内に攪拌ブレードを2本有するもので、なおかつ容器内における攪拌ブレードの占有体積が比較的小さく、しかもブレード間のクリアランスの小さな、第1図に示すような、杵型の攪拌ブレードを有する混練機、たとえば、プラネタリーミキサー、シンブソンミル、あるいは種々の万能混合攪拌機が望ましい。第1図はこれらの混練機を側面から見た断面構造図で、1は容器上部、2は容器下部、3は冷却ジャケット、4は攪拌ブレード、5は混練物、6は結合剤樹脂および溶剤の注入口を示す。

剤で湿潤させるためには、ある程度のせん断力が必要で、なおかつ磁性粉にダメージを与えずに行なうためには、添加する添加溶剤量を微妙にコントロールしなくてはならない。

添加溶剤量は磁性粉に対して、5～15重量部であることが望ましい。これより添加溶剤量が少なければ、湿潤させるには不十分であるため攪拌混合して磁性粉にせん断力をあたえた場合に、逆に磁性粉が固結凝集する。さらに磁性粉同志の摩擦により、磁性粉が折れるといったダメージが生じる。これが多いと次工程で結合剤樹脂を添加し、混練状態になった場合に固形分比率が低くなりすぎて混練物が軟らかくなる。その結果混練物にせん断力がかかりにくくなり、混練が不十分となる。本発明において用いられる溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジエチルケトン、アセトンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族類、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類などを挙

げることができる。これらは単独であっても、混合しても使用することができる。

次に前期混練工程であるが、ここでは溶剤によって湿潤した磁性粉に徐々に結合剤樹脂溶液を攪拌混合しつつ添加する。結合剤樹脂を磁性粉に十分に吸着させて、磁性粉を大きな塊の混練物とする前段階である。大きなせん断力のかかる良好な混練を行うためには、混練物をできるだけ硬く、つまり、できるだけ磁性粉が固形分比率が高い状態で、大きな塊となるようにしなくてはならない。そのためには添加する結合剤樹脂の量を磁性粉の種類に応じて、微妙にコントロールしなくてはならない。本発明者らの検討によると、それは磁性粉が金属粉末であるか酸化鉄であるかどうかによって、また磁性粉の大きさによって大きく影響されることが明らかとなった。

すなわち、長軸が $0.16\mu\text{m}$ 以下で抗磁力 H_c が 1200Oe 以上の超微粒子磁性粉、つまり超微粒子金属粉末については、添加する結合剤樹脂の量を $16\sim 20$ 重量部とすることが、また抗磁力 H_c が

者の検討によると、長軸の長さが $0.16\mu\text{m}$ 程度の大きさの磁性粉においては、金属粉末は酸化鉄よりも BET 比表面積で $10\text{m}^2/\text{mg}$ 以上にも大きいことが明らかとなった。比表面積が大きければ、当然その表面を被覆するための結合剤樹脂は多量に必要となる。

また、本発明による磁性塗料混練物の製造方法は、長軸の長さが $0.16\mu\text{m}$ よりも大きい磁性粉でも、小さい磁性粉でも適用可能である。すなわち長軸の長さが $0.16\mu\text{m}$ よりも大きい、つまり比表面積が小さい磁性粉の場合には添加する結合剤樹脂量を少なくし、逆に長軸の長さが $0.16\mu\text{m}$ よりも小さい、つまり比表面積が大きい磁性粉の場合には添加する結合剤樹脂量を多くすることによって、良好な混練物をえることができる。

本発明において用いられる結合剤樹脂としては、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリロニトリル-ブタ

1100Oe 以下の酸化鉄磁性粉については、添加する結合剤樹脂の量を $9\sim 13$ 重量部にすることが望ましい。

これより樹脂の量が各々の場合において、少なければ磁性粉同士を結着させて大きな塊とすることが固形分比率が高い状態では困難となるため、せん断力のかかる良好な混練が不可能となる。逆に多ければ結合剤樹脂溶液を全量添加した時点での固形分比率が低くなるため、混練物が軟らかくなり、これもまたせん断力がかかりにくく良好な混練にはならない。

金属粉末は酸化鉄に比べて磁性粉の大きさが同等であっても、添加する結合剤樹脂の量は多く必要となる。金属粉末は酸化鉄を水素ガスなどで還元して製造されるが、この還元工程で磁性粉表面から多量の水蒸気ガスが発生する。水蒸気ガスが抜けた磁性粉表面には、多数のポアが生成しており、その結果金属粉末の表面は凸凹が激しく、たとえ磁性粉の大きさが同等であっても表面積は酸化鉄に比べて非常に大きくなっている。本発明

ジエン共重合体、セルロース-アセテート-ブチレート、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂などが好適なものとして用いられる。また、本発明において用いられる強磁性粉末としては、針状形の微細な $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 CrO_2 、 Co 被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のような金属酸化物系の強磁性粉末、或いは Fe 、 Fe-Co 、 Fe-Co-Ni などの強磁性金属粉末を挙げることができる。特にこれら強磁性金属粉末については、耐候性、または製造時の焼結防止などを考慮して、 Al 、 Cr 、 Si などの微量の添加元素を含有したものを用いることができる。

後期混練工程は前期混練工程で結合剤樹脂を吸着させた磁性粉末に徐々に溶剤を添加し、磁性粉が大きな塊となる固形分比率を設定することを目的とする。磁性粉が大きな塊となっはじめて混練物には十分なせん断力がかかり、良好な混練が可能となるため、できるだけ高い固形分比率で大きな塊となるように見極める本工程は、本発明に

において最も重要である。しかし混練状態は外部的な要因、たとえば温度、湿度、磁性粉のばらつき（水分量、比表面積、化学的性質など）或いは結合剤樹脂の粘度などによって微妙に変化するため、同じ組成の材料を用いて混練を行った場合でも大きな塊となる固形分比率は、毎回当然微妙に異なってくる。本発明者の検討によれば使用する混練機の消費電力を測定すれば、微妙な固形分比率の変化が見極められ、常に一定した混練が可能であることが明らかとなった。

第2図に本発明による混練物の製造を行った場合の混練機の消費電力を示す。すなわち、混濁工程および前期混練工程においては、磁性粉が粉末状であるため消費電力は低く安定しており、この状態では磁性粉にはほとんどせん断力はかからない。ところが、後期混練工程になって磁性粉に徐々に溶剤を添加し、磁性粉が粉末状から顆粒状にさらに小さな塊状になるにつれて、消費電力は大きくなり徐々にせん断力が大きくかかるようになる。さらに溶剤を添加していけば、小さな塊が徐

々に集まって大きな塊になり、そしてついには混練物が大きな1〜3個の塊となって消費電力がピークを示す。ここで混練物には最も大きなせん断力がかかり、有効な混練が行われる。このように混練の消費電力を測定し、そのピークを示す点で混練を続行すれば、外部的な要因がいかに変化しようとも常に安定した混練が可能となる。また実験室レベルでの少量生産に限らず、工場における連続生産においてもせん断力が最もかかるように混練物の固形分比率のコントロールを行うことが非常に容易となる。

消費電力が最大となる点を正確に見いだすためには、溶剤の投入をできるだけ時間をかけて行うことが望ましい。混練物が大きな塊となるには、溶剤を投入してから一定の時間が必要であり、余りに短時間で多量の溶剤を投入すれば消費電力がピークを示す固形分比率よりも低くなる。その結果混練物が軟らかくなりせん断力が十分に混練物にかからなくなるため、混練状態が劣化する。本発明者の検討によれば溶剤の投入速度は、強磁性

粉末に対して1〜2重量部/hrとすることが望ましい。これより時間当たりの投入量が多ければ、前述したような理由で混練状態が劣化し、逆にこれより時間当たりの投入量を少なくすれば、消費電力がピークとなる固形分比率は正確に見極められ良好な混練状態にはなるが、余りに混練に時間がかかるため工場における製造を考慮した場合に、生産性低下によるコストアップを招く。

また、消費電力がピークを示し最もせん断力のかかる状態で混練を続行することは、磁性粉に結合剤樹脂を十分に吸着させて磁性粉の分散を向上させるとともに、磁性粉表面に存在する空気分子を完全に追い出し磁性粉の充填率を向上させるために非常に重要である。混練を続行し磁性粉表面の空気分子が溶剤分子で置き換わり、樹脂の吸着が進むにつれて混練物は徐々に軟らかくなり、それにともない第2図に示すように消費電力も低下していく。本発明者の検討によれば消費電力がピークを示した後の混練時間は8〜10時間とすることが望ましい。これより混練時間が短ければ、混

練不十分となり磁性粉の分散性の悪化を招く。これより混練時間が長ければ分散は良好になるが余りに混練に時間がかかりすぎるため、磁性塗料の生産性の低下を招きコストアップにつながる。

希釈工程は固形分比率が高い状態で混練を行った混練物に徐々に溶剤を添加し、次の分散工程に適した粘度まで希釈することを目的とする。数百〜数千万ボイズにも達するような非常に高粘度で硬い混練物を希釈し、小さな混練物の塊も残さず均一な磁性塗料とするためには、混練物に常にせん断力を与えつつできるがけ時間をかけて溶剤を添加し希釈を行わなければならない。そのためには混練機としては本発明に用いたような、攪拌ブレード間、或いは攪拌ブレードとタンク壁面、および底面のクリアランスの小さいバッチ式の混練機が望ましい。いくらゆっくりと希釈を行ってもクリアランスの大きさの混練物の塊は希釈しきれず残るわけであるから、混練機としてはできるだけクリアランスの小さいものを選択すべきである。

また溶剤の投入速度であるが、希釈の最初は混

練と添加する溶剤との粘度の差が非常に大きいため、添加した後溶剤が高粘度の混練物に均一に混合するには比較的長時間を有する。そのため希釈の最初は時間当たりの溶剤の投入量をできるだけ少なくし、一定量の溶剤が投入され混練物の固形分比率が下がり、粘度が1万ボイズ程度まで低くなった後投入量を多くすることが重要である。本発明者の検討によると最初の1時間は強磁性粉末に対し10~15重量部/h r、その後は20~30重量部/h rであることが望ましい。最初の1時間で強磁性粉末にたいし10~15重量部の溶剤を添加することで、混練物の粘度は1万ボイズ程度まで低下し、その後は投入速度を前述したように速くしても混練物は均一に希釈が可能である。

さらに溶剤の全投入量は強磁性粉末に対し、100~150重量部であることが望ましい。これより少ないと希釈工程終了後、磁性塗料用混練物をサンドグラインダー、高速インペラー分散機などによって分散処理を行う場合に混練物の粘度が高すぎて作業性が悪く、分散効率も低下する。逆にこ

れより多いと混練物の粘度が低すぎて、特にスチールビーズ、ガラスビーズといったような媒体を用いた分散機によって分散処理を行った場合に、衝撃が強すぎてビーズの摩耗粉が混入したり、最悪の場合には磁性粉が折れるなどのダメージが生じる。

本発明による磁性塗料用混練物は希釈工程終了後、さらに結合剤樹脂、或いは別に用意した研磨材、帯電防止剤などを添加して上記に示したように分散処理を行うことによって磁性塗料とすることができる。

作用

上記構成により、次工程で添加する結合剤樹脂の吸着を促進させるために混濁工程で溶剤によって強磁性粉を十分に混濁させ、混濁した強磁性粉に前期混練工程で結合剤樹脂を攪拌混合して十分に吸着させ、さらに、後期混練工程で、混練機の消費電力を測定して消費電力が最大となるまで、結合剤樹脂を吸着させた強磁性粉末に溶剤を添加すれば、強磁性粉が大きな塊となる固形分比率の

微妙な変化が見極められ、混練物に十分なせん断力がかかって常に一定した良好な混練が可能となり、その後、混練を一定時間続行して強磁性粉を分散させ、さらには、希釈工程で混練物に溶剤を徐々に添加して次の分散工程に適した粘度になるまで希釈し、これにより分散工程における作業性や分散効率が向上し、また強磁性粉が折れるなどのダメージも起こらない。このように、強磁性粉を、混濁、混練、希釈という工程を経ることで高分散が可能となり、このようにして得られた磁性塗料を用いることで優れた磁気記録媒体が得られることになる。

実施例

以下に本発明の実施例及び比較例を記載する。

(実施例1)

強磁性金属粉末	100重量部
(長軸長	0.15 μ m
抗磁力	1500 Oe
比表面積	53 m ² /g
水分率	0.5 wt %

焼結防止剤 Al₂O₃ 2.5 wt %)

カーボンブラック	1重量部
(東海カーボン㈱ シーストGS)	
メチルエチルケトン	4重量部
トルエン	3重量部
シクロヘキサノン	2重量部

上記材料を窒素雰囲気下において、50リットルプラネタリーミキサー中に投入し、1時間攪拌混合する(以上、混濁工程)

-SO ₃ Na 基含有塩化ビニル	9重量部
酢酸ビニル共重合体	
(日本ゼオン㈱ MR-110)	
-SO ₃ Na 基含有ポリウレタン樹脂	9重量部
(東洋紡㈱ UR-8300)	
メチルエチルケトン	18重量部
トルエン	18重量部
シクロヘキサノン	6重量部

さらに、上記材料を別のタンクからプラネタリーミキサー中に2時間かけて徐々に投入し、投入後さらに1時間攪拌混合する。(以上、前期混練

工程)

メチルエチルケトン	1重量部
トルエン	0.5重量部
シクロヘキサノン	0.5重量部

次に上記に示す量の混合溶剤を2時間かけて徐々にプラネタリーミキサー中に投入し、混練物を大きな塊とし混練機の消費電力が最大となることを確認した後、さらに8時間混練をおこなう。

(以上、後期混練工程)

メチルエチルケトン	18重量部
トルエン	18重量部
シクロヘキサノン	6重量部

次に、上記に示す量の混合溶剤を最初の1時間は10～15重量部/hrの投入速度で、その後は20～30重量部/hrの投入速度で、添加して混練物を希釈する(以上、希釈工程)

得られた希釈物に対してさらに以下に示すような組成の材料を添加し、ディゾルバーにて攪拌混合した後、サンドグライNDERを用いてさらに分散を行って磁性塗料とした。

53 m^2/g の強磁性金属粉末を、長軸長0.13 μm 、比表面積60 m^2/g の強磁性金属粉末に変えた以外は実施例1と同様にして磁性塗料を得、これを用いてメタルビデオテープを作成した。

(実施例3)

実施例1において水分率0.5wt%、焼結防止剤 Al_2O_3 2.5wt%の強磁性金属粉末を、水分率1.1wt% 焼結防止剤 Al_2O_3 1.5wt% SiO_2 1.0wt%の強磁性金属粉末に変えた以外は実施例1と同様にして磁性塗料を得、これを用いてメタルビデオテープを作成した。

(実施例4)

$\text{Co-Fe}_2\text{O}_3$	100重量部
(長軸長	0.13 μm
抗磁力	8000e
比表面積	49 m^2/g
水分率	0.5wt%
表面処理	Al_2O_3 1.5wt%
	SiO_2 0.5wt%)
カーボンブラック	1重量部

希釈物	297.5重量部
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.3 μm 粒状)	7重量部
メチルエチルケトン	8重量部
トルエン	8重量部
シクロヘキサノン	2重量部

得られた磁性塗料全量に対してさらに以下の組成の材料を添加し、塗工を行った。

ステアリン酸	3重量部
ステアリン酸-n-ブチル	1重量部
コロネートL	5重量部

塗工は厚さ15 μm のポリエステルベースフィルム上に乾燥膜厚が4 μm となるように行い、その後配向磁界を印加して配向させ、ついで熱風によって乾燥させた。さらに、80℃でカレンダー処理を行った後、60℃のオープン中に24時間保持して硬化処理を施した。硬化後、バックコート層を0.6 μm 塗布し、1/2インチ幅に切断してメタルビデオテープとした。

(実施例2)

実施例1において長軸長0.15 μm 、比表面積

(東海カーボン㈱ シーストGS)

メチルエチルケトン	6.5重量部
トルエン	6.5重量部
シクロヘキサノン	2重量部

上記材料を50リットルプラネタリーミキサー中に投入し、1時間攪拌混合する。(以上、混濁工程)

- SO_3Na 基含有塩化ビニル	10重量部
酢酸ビニル共重合体	

(日本ゼオン㈱ MR-110)

メチルエチルケトン	9重量部
トルエン	9重量部
シクロヘキサノン	3重量部

さらに、上記材料を別のタンクからプラネタリーミキサー中に2時間かけて徐々に投入し、投入後さらに1時間攪拌混合する。(以上、前期混練工程)

メチルエチルケトン	2重量部
トルエン	1重量部
シクロヘキサノン	1重量部

次に、上記に示す量の混合溶剤を3時間かけて徐々にプラネタリーミキサー中に投入し、混練物を大きな塊とし混練機の消費電力が最大となることを確認した後、さらに8時間混練を行う。

(以上、後期混練工程)

メチルエチルケトン	18.5重量部
トルエン	18.5重量部
シクロヘキサノン	6重量部

次に上記に示す量の混合溶剤を最初の1時間は10~15重量部/hrの投入速度で、その後は20~30重量部/hrの投入速度で、添加して混練物を希釈する(以上、希釈工程)

得られた希釈物に対してさらに以下に示すような組成の材料を添加し、ディゾルバーにて攪拌混合した後、サンドグラインダーを用いてさらに分散を行って磁性塗料とした。

希釈物	277.5重量部
-SO ₃ Na 基含有ポリウレタン樹脂 (東洋紡 UR-8300)	10重量部
α-Al ₂ O ₃ (0.3μm粒状)	7重量部

Al₂O₃ 0.5wt%、SiO₂ 2.5wt%のCo-Fe₂O₃に変えた以外は実施例4と同様にして磁性塗料を得、これを用いてビデオテープを作成した。

(比較例1)

実施例1において、混濁工程、前期混練工程、後期混練工程を行わず、以下に示す組成の材料を同時にプラネタリーミキサーに投入し、攪拌混合を14時間行った。その後は実施例1と同様にして磁性塗料を得、メタルビデオテープを作成した。

強磁性金属粉末	100重量部
(長軸長 0.15μm 抗磁力 1500Oe 比表面積 53m ² /g 水分率 0.5wt% 焼結防止剤 Al ₂ O ₃ 2.5wt%)	
カーボンブラック	1重量部
(東海カーボン シーストGS)	
-SO ₃ Na 基含有塩化ビニル酢酸ビニル共重合体	9重量部

メチルエチルケトン	12重量部
トルエン	12重量部
シクロヘキサノン	4重量部

得られた磁性塗料全量に対してさらに以下の組成の材料を添加し、塗工を行った。

ステアリン酸	3重量部
ステアリン酸-n-ブチル	1重量部
コロネートL	5重量部

塗工は厚さ15μmのポリエステルベースフィルム上に乾燥膜厚が4μmとなるように行い、その後配向磁界を印加して配向させ、ついで熱風によって乾燥させた。さらに、80℃でカレンダー処理を行った後、60℃のオープン中に24時間保持して硬化処理を施した。硬化後、バックコート層を0.6μm塗布し、1/2インチ幅に切断してビデオテープとした。

(実施例5)

実施例4において水分率0.5wt%、表面処理Al₂O₃ 1.5wt%、SiO₂ 0.5wt%のCo-Fe₂O₃を、水分率1.1wt%、表面処理

(日本ゼオン MR-110)	9重量部
-SO ₃ Na 基含有ポリウレタン樹脂 (東洋紡 UR-8300)	

メチルエチルケトン	29重量部
トルエン	29重量部
シクロヘキサノン	10重量部

(比較例2)

比較例1において水分率0.5wt%、焼結防止剤Al₂O₃ 2.5wt%の強磁性粉末を。水分率1.1wt%、焼結防止剤Al₂O₃ 1.5wt%、SiO₂ 1.0wt%の強磁性粉末に変えた以外は比較例1と同様にして磁性塗料を得、これを用いてメタルビデオテープを作成した。

(比較例3)

実施例4において、混濁工程、前期混練工程、後期混練工程を行わず、以下に示す組成の材料を同時にプラネタリーミキサーに投入し、攪拌混合を14時間行った。その後は実施例4と同様にして磁性塗料を得、メタルビデオテープを作成した。

Co-Fe ₂ O ₃	100重量部
-----------------------------------	--------

(長軸長 0.13 μ m
 抗磁力 800 Oe
 比表面積 49 m²/g
 水分率 0.5 wt %
 表面処理 Al₂O₃ 1.5 wt %
 SiO₂ 0.5 wt %)

カーボンブラック 1重量部
 (東海カーボン㈱ シーストGS)
 -SO₃Na 基含有塩化ビニル 10重量部
 酢酸ビニル共重合体
 (日本ゼオン㈱ MR-110)
 メチルエチルケトン 21重量部
 トルエン 21重量部
 シクロヘキサノン 7重量部

(比較例4)

比較例4において水分率0.5 wt %、表面処理
 Al₂O₃ 1.5 wt %、SiO₂ 0.5 wt %
 のCo-Fe₂O₃を、水分率1.1 wt %、表面処
 理Al₂O₃ 0.5 wt %、SiO₂ 2.5 wt %
 のCo-Fe₂O₃に要した以外は比較例4と同様

×：磁性粉が粉状のまま混練が不可能である。
 B_m (最大磁束密度)

振動試料磁束計(東英工業㈱)を用いて5 k Oe
 におけるB_mの値を示した。

SQ (角型比)

振動試料磁束計(東英工業㈱)を用いて5 k Oe
 におけるB_r (残留磁束密度) / B_m (最大磁束
 密度)の値を示した。

H_c (抗磁力)

振動試料磁束計(東英工業㈱)を用いて5 k Oe
 におけるH_cの値を測定した。

表面光沢度

45° - 45° クロスにて測定した値を示す。

RF出力

メタルビデオテープ(実施例1、2、3、比較
 例1、2)の場合には市販のMデッキを用い、
 10 MHzにおける出力を、酸化鉄ビデオテープ
 (実施例4、5、比較例3、4)の場合には市販
 のVHSデッキ(松下電器㈱製 FS-900)
 を用いて10 MHzにおける出力を測定した結果で

にして磁性塗料を得、これを用いてビデオテープ
 を作成した。

以上の各実施例、各比較例で得られた混練物の
 混練状態と最終的に得られたビデオテープの特性
 の測定結果を第1表に示す。ここで測定条件は以
 下を示す通りである。

消費電力

クランプ式電力積算計(日置電気㈱)を用い、
 混練中のピーク値を示す。

固形分比率

消費電力がピークを示した点の磁性粉、結合剤
 樹脂、カーボンブラックなどの固形分との比率を
 示す。

混練状態

プラネタリーミキサーで混練した混練物の目視
 観察結果を示す。

○：混練物が大きな塊となり、ゴム状で弾力が
 あり金属光沢がある。

△：混練は大きな塊にはなるが、軟らかく磁性
 粉の小さな凝集塊がある。

ある。値としては各々実施例1、実施例4を
 0 dBとして示した。

第1表 磁性粉の混練状態とテープ特性

	消費電力 (KW)	固形分 比率 (%)	混練状態	B _m (G)	角型比 (SR)	抗磁力 (G)	光沢度	RS出力 (dB)
実施例1	4.2	71	○	3550	0.87	1580	205	0
実施例2	3.9	70	○	3500	0.86	1550	200	-0.3
実施例3	4.0	72	○	3625	0.88	1565	203	0.1
実施例4	4.8	74	○	2050	0.89	942	158	0
実施例5	4.4	73	○	2010	0.88	935	161	-0.2
比較例1	2.9	64	△	3150	0.85	1450	175	-0.9
比較例2	0.2	-	×	2450	0.80	1365	133	-2.8
比較例3	2.8	68	△	1750	0.85	880	148	-1.2
比較例4	0.2	-	×	1220	0.78	830	112	-3.1

第1表から明らかなように、本発明による磁性粉の混練方法を用いた場合には実施例1、4のように強磁性金属粉末でも酸化鉄においても、固形分比率が高い状態でせん断力の十分にかかる良好な混練が可能となり、磁性粉が高分散され磁性層中に高密度充填される。その結果RF出力の高い優れたビデオテープが得られる。また材料的要因が多少ずれて（たとえば実施例2、3、5のように水分率が多い、あるいは磁性粉表面の処理状態が異なる）、結合剤樹脂が吸着しにくい状態となっても常にせん断力が十分にかかるよう固形分比率を調整した混練が可能であり、その結果安定した良好な混練物が得られ、テープ特性も優れている。

一方、比較例1、3のように材料をいっぺんに混練機中に投入して混練を行った場合には、過剰な溶剤が存在する固形分比率が低い状態でなければ磁性粉が大きな塊にならない。そのため混練は可能であるが混練物は軟らかく、せん断力が十分にかからないため小さな凝集塊が残る。その結果

分散が悪く、RF出力も低い。さらに磁性粉の水分率が多い、表面状態が異なるなどの結合剤樹脂が吸着しにくい材料の場合（比較例2、4）には混練が不可能であり、磁性粉は大きな塊にならず粉状のままである。これをそのまま磁性塗料としてビデオテープを作成した場合には、磁気特性、RF出力とも著しく劣化する。

発明の効果

以上のように、本発明によれば、常に安定して強磁性粉を混練することが可能であり、これによって磁性粉を高分散させて特性的に優れた磁気記録媒体を得ることができるものである。

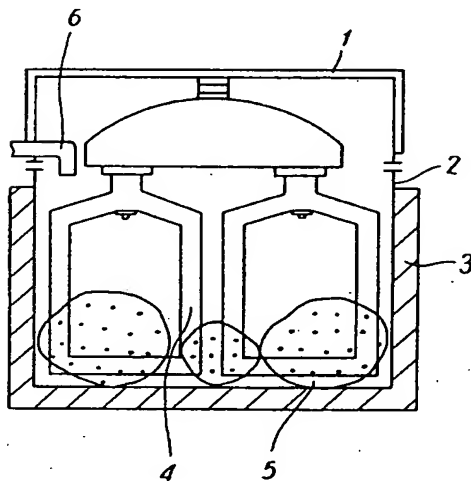
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示す磁性塗料混練物の製造方法における混練機の側断面構造図、第2図は第1図における混練機の消費電力を示す図である。

4…攪拌ブレード、5…混練物。

代理人 森 本 義 弘

第1図



4…攪拌ブレード
5…混練物

第2図

